

# HYDROGENATED CARBON COMPOSITION

Publication number: JP3131509

Publication date: 1991-06-05

Inventor: POORU HAAMAN SHIYUMITSUTO; JIYON SHII  
ANGASU

Applicant: DIGITAL EQUIPMENT CORP; UNIV CASE WESTERN  
RESERVE

Classification:

- International: C01B31/00; C01B31/30; C23C14/06; C23C16/26;  
C01B31/00; C23C14/06; C23C16/26; (IPC1-7):  
C01B31/00; C01B31/30

- European: C23C14/06B; C23C16/26

Application number: JP19900115677 19900501

Priority number(s): US19890344990 19890428

Also published as:

EP0395198 (A2)  
US5266409 (A1)  
EP0395198 (A3)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP3131509

Abstract of corresponding document: EP0395198

A composition of matter having an atomic density between that of pure diamond and at least 0.18g-atoms per cubic centimeter and the formula: C<sub>1-z</sub>wSi<sub>x</sub>Aw[H<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]<sub>y</sub> where: 0<=z+w</>0.15, 0<=w</>0.05, 0<=x</>0.10, 0<=y<1.5, and, A is boron or oxygen. Variation of the constituents and the parameters of production of the compositions in self-biasing RF cavities, or primary or secondary ion beam methods, allows formation of films of, for example, desired hardness, lubricity, density, electrical conductivity, permeability, adhesion and stress. Variation of the properties allows production of films formed by the composition as a function of depth.



RF SIBI(イオンビーム)プロセスにおける構成物の向上		
構成物	構成パラメータ	プロセス パラメタ
硬さ	生成ガス内 水素減少 ガス/状態圧縮	生成ガス内の位置、生成ガスの組成 生成ガスの圧縮エンドの位置 真空圧力、500V RFバイアスで最大圧力
潤滑性	生成ガス内 水素減少 ガス/状態圧縮	生成ガス内の潤滑成分の位置 RFプラズマ内の位置(位置)
導電性	シリコン製膜	生成ガス内のシリコン含む化合物の位置 RFバイアス電圧を中絶(例えば500V)まで増加イオンビーム電圧を最大値(例えば100V)まで増加
分子密度	水素増加	通常エネルギーを減少
密度	中性水素含有率	中性RFバイアス電圧(例えば500V)を使用
導電性	温度増加 かかげ状態温度	生成ガス内の構成化合物成分増加 RFバイアス電圧を1000V以上に増加
電力(減少)	生成ガス内 水素減少 水素減少	生成ガス内RF電極位置はシリコン化合物の位置 RFバイアス電圧を1000Vまで増加、または 100V以下の中絶イオンビーム電圧 生成ガス内の構成化合物の位置
耐熱性	シリコン製膜 水素減少	生成ガス内のシリコン含むガスの位置 RFバイアス電圧の位置
耐久性	水素増加 水素減少	生成ガス内の位置、または位置の制御 通常エネルギーを増加

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑯ 公開特許公報 (A) 平3-131509

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>  
 C 01 B 31/00  
 31/30

識別記号  
 庁内整理番号  
 6345-4G  
 6345-4G

④公開 平成3年(1991)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 61 (全19頁)

⑤発明の名称 水素添加した炭素組成  
 ②特願 平2-115677  
 ②出願 平2(1990)5月1日  
 ④優先権主張 ②1989年4月28日 ③米国(US)④344990  
 ⑦発明者 ポール ハーマン シュミット  
 ⑦出願人 ディジタル イクイップメント コーポレーション  
 ⑦出願人 ケース ウエスター リザーブ ユニヴァーシティ  
 ④代理人 弁理士 中村 稔 外7名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 水素添加した炭素組成

$0 < y < 1.5$

及び A を硼素或は酸素として

$C_{1-x} Si_x Aw (H_{1-x} F_x)_y$

なる基本式を有する組成を前記下地上に生成させる方法。

1. ある組成の硬さ、潤滑性、耐摩耗性、原子密度、質量密度、導電率、応力、付着力或は結晶度の特性の何れかを制御する方法であって：  
 下地を室内に配置し；  
 基本となる炭素及び水素、及び弗素、シリコン、硼素、酸素、アルゴン及びヘリウムから選択された任意選択元素を含む生成ガスを制御可能なように室内に導入し；  
 前記下地上のエネルギーが約30乃至200eVの範囲を有するように前記ガスを制御可能のように付勢し；  
 付勢されたガスから、純ダイヤモンドの原子密度と少なくとも0.18g原子/cm<sup>3</sup>との間の原子密度を有し、且つ  
 $0 \leq z + w \leq 0.15$ 、  
 $0 \leq w \leq 0.05$ 、  
 $0 \leq x \leq 0.10$ 、
2. 室が高周波プラズマ室であり、前記室内の合計ガス圧力が5乃至100ミリトルの範囲内であり、エネルギーが下地への衝突エネルギーであり、付勢が高周波バイアス電圧を約100乃至1500Vの範囲内で制御することによって制御される請求項1記載の方法。
3. 室が真空室であり、圧力が約1ミリトルであり、付勢がイオン源によって得られる請求項1記載の方法。
4. 付勢が一次イオン源によって準備され、エネルギーがターゲットへのガスの衝突エネルギーである請求項3記載の方法。
5. エネルギーが二次イオンビームシステムによって与えられ、該システムが、ターゲットからのスパッタリングによってガスを発生させる第1

## 特開平3-131509 (2)

イオンビームと、このガスが下地に衝突した後にガスを付勢する第2イオンビームとを有する請求項3記載の方法。

6. 特性を変化させることによって、生成される組成に異なる領域を生成させるように時間の関数として組成を生成する段階をも含む請求項1記載の方法。
7. 組成を薄膜として生成し、特性を薄膜の深さの関数として変化させる請求項6記載の方法。
8. 組成内の水素の量を制御することによって特性を変化させる請求項1記載の方法。
9. 生成ガスのエネルギーを制御することによって組成の水素の量を制御する請求項8記載の方法。
10. エネルギを増加させることによって水素含有量を減少させる請求項9記載の方法。
11. 組成の硬さを制御するためにガスのエネルギーを制御する請求項1記載の方法。
12. 硬さが先に生成された組成に対して最大となる値にエネルギーを調整する請求項11記載の方法。

- 耗性を制御する請求項1記載の方法。
22. 組成内の水素の量を制御することによって原子密度を制御する請求項1記載の方法。
23. ガスのエネルギーを制御することによって原子密度を制御する請求項1記載の方法。
24. 組成の水素含有量を制御することによって質量密度を制御する請求項1記載の方法。
25. ガスのエネルギーを制御することによって質量密度を制御する請求項1記載の方法。
26. 組成内の硼素の量を制御することによって導電率を制御する請求項1記載の方法。
27. 組成のグラファイト状結晶度を制御することによって導電率を制御する請求項1記載の方法。
28. ガスのエネルギーを制御することによって導電率を制御する請求項1記載の方法。
29. 組成内のシリコン、硼素、水素或は弗素の量を制御することによって応力を制御する請求項1記載の方法。
30. ガスのエネルギーを制御することによって応力を制御する請求項1記載の方法。

13. 室が高周波プラズマ室であり、生成ガスが実質的にメタンからなり、最大硬さが約500Vの高周波バイアス電圧において得られる請求項12記載の方法。
14. 組成の結晶度を制御することによって硬さを制御する請求項1記載の方法。
15. ガス内の水素、酸素、アルゴン或はヘリウムの量を制御することによって硬さを制御する請求項1記載の方法。
16. 組成内の弗素の量を制御することによって潤滑性を制御する請求項1記載の方法。
17. 組成のグラファイト状結晶度を制御することによって潤滑性を制御する請求項1記載の方法。
18. 生成ガス内のHe或はArの量を制御することによって潤滑性を制御する請求項1記載の方法。
19. 生成ガス内のシリコンの量を制御することによって耐摩耗性を制御する請求項1記載の方法。
20. 組成の結晶度を制御することによって耐摩耗性を制御する請求項1記載の方法。
21. ガスのエネルギーを制御することによって耐摩耗性を制御する請求項1記載の方法。
31. 組成内のシリコン或は水素の量を制御することによって付着力を制御する請求項1記載の方法。
32. ガスのエネルギーを制御することによって結晶度を制御する請求項1記載の方法。
33. 組成内の硼素、シリコン或は水素の量を制御することによって結晶度を制御する請求項1記載の方法。
34. 生成ガス内のHe或はArの量を制御することによって結晶度を制御する請求項1記載の方法。
35. 下地が磁気記録媒体であり、組成が潤滑性保護被膜である請求項1記載の方法。
36. 下地が読み出し／書き込み変換器であり、組成を該変換器の空気支え面に付着させる請求項1記載の方法。
37. 特性が光学的特性をも含み、下地が記録媒体であり、組成が少なくとも部分的に透過性の潤滑性保護被膜である請求項1記載の方法。
38. 記録媒体が、組成と下地との間に部分的に光を吸収する薄膜を含む請求項37記載の方法。

## 特開平3-131509 (3)

39. 吸収薄膜がクロムである請求項38記載の方法。

40. 組成と下地との間に非晶質シリコンの層が配置され、該層が破壊的干渉パッケージを形成するのに充分な厚さである請求項37記載の方法。

41. 組成が有機吸光材料を含む請求項37記載の方法。

42. 有機材料が、フォトレジスト、ポリイミド或は水素添加炭素から選択される請求項41記載の方法。

43. 吸光材料の深さが記録媒体を書式化するようになっている請求項42記載の方法。

44. 下地が磁気・光スライドである請求項1記載の方法。

45. 組成が、低透過率を有する腐食保護薄膜である請求項1記載の方法。

46. 組成が、回転滑り表面のための低摩擦、低摩耗被膜である請求項1記載の方法。

47. 組成が高度に滑らかな表面を呈する請求項1記載の方法。

プロセスによって生成された物質の組成。

50. 下地を室内に配置し；  
基本となる炭素及び水素、及び弗素、シリコン、硼素、酸素或はヘリウムから選択された任意選択元素を含むガスを制御可能なように室内に導入し；  
前記下地上の衝突エネルギーが約33乃至200eVの範囲を有するように前記ガスを付勢し、付勢されたガスから、少なくとも若干が純ダイヤモンドの原子密度と少なくとも0.18g原子/cm<sup>3</sup>との間の原子密度を有し、且つ

$$0 \leq z + w \leq 0.15,$$

$$0 \leq w \leq 0.05,$$

$$0 \leq x \leq 0.10,$$

$$0 < y < 1.5$$

及びAを硼素或は酸素として

$$C_{1-x} Si_x A_w (H_{1-x} F_x),$$

なる式を有する複数の分子を前記下地上に生成させ、このようにして生成された分子の平均が0.05 ≤ y ≤ 0.18において上記経験式を満足

48. 下地が金属、合金、半導体、プラスチック或はセラミックである請求項1記載の方法。

49. 下地を室内に配置し；  
基本となる炭素及び水素、及び弗素、シリコン、硼素、酸素、アルゴン或はヘリウムから選択された任意選択元素を含むガスを制御可能なように室内に導入し；

前記下地上の衝突エネルギーが約33乃至200eVの範囲を有するように前記ガスを付勢し；

付勢されたガスから、純ダイヤモンドの原子密度と少なくとも0.18g原子/cm<sup>3</sup>との間の原子密度を有し、且つ

$$0 \leq z + w \leq 0.15,$$

$$0 \leq w \leq 0.05,$$

$$0 \leq x \leq 0.10,$$

$$0 < y < 1.5,$$

及びAを硼素或は酸素として

$$C_{1-x} Si_x A_w (H_{1-x} F_x),$$

なる式を有する組成を前記下地上に生成させる

する諸段階からなる物質の組成を製造する方法。

51. 室が高周波プラズマ室であり、組成を前記室内のプラズマガスの変化によって製造する請求項45記載の方法。

52. 純ダイヤモンドの原子密度と少なくとも0.18g原子/cm<sup>3</sup>との間の原子密度を有し、且つ

$$0 \leq z + w \leq 0.15,$$

$$0 \leq w \leq 0.05,$$

$$0 \leq x \leq 0.10,$$

$$0 < y < 1.5$$

及びAを硼素或は酸素として

$$C_{1-x} Si_x A_w (H_{1-x} F_x),$$

なる式を有する物質の組成。

53. 短距離原子順序のグラファイト状領域をも含む請求項52記載の組成。

54. 組成を下地上の薄膜に生成し、薄膜の特性を薄膜の位置の関数として変化せしめた請求項52記載の組成。

55. 薄膜が級別された薄膜であり、特性を深さの

## 特開平3-131509 (4)

関数として変化せしめた請求項 5 4 記載の組成。

56.  $0 < z + w < 0.15$ 、

$0 < w < 0.05$ 、

$0 < x < 0.10$ 、

$0 < y < 1.5$

である請求項 5 2 記載の組成。

57.  $0 < y < 0.05$

である請求項 5 2 記載の組成。

58. 平均として

$0.05 < y < 0.18$

である請求項 5 2 記載の組成。

59.  $0.18 < y < 1.5$

である請求項 5 2 記載の組成。

60. 空気ペアリングとして動作する動作表面を有する変換器であって：

純ダイヤモンドの原子密度と少なくとも

$0.18 \text{ g 原子/cm}^3$  との間の原子密度を有し、且

つ

$0 \leq z + w \leq 0.15$ 、

$0 \leq w \leq 0.05$ 、

$0 \leq x \leq 0.10$ 、

$0 < y < 1.5$

及び A を硼素或は酸素として

$\text{C}_{1-x} \text{Si}_x \text{A}_w (\text{H}_{1-x} \text{F}_x)$ 、

なる式を有し、前記表面上に付着せしめられた被膜を含む変換器。

61. 被膜に塗布された液体潤滑材をも含む請求項 6 0 記載の変換器。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (分 野)

本発明は水素添加炭素組成に関する。

#### (背 景)

硬い炭素組成は、高周波 (R F) プラズマ反応炉、直流 (D C) 放電、化学蒸着 (C V D) 装置内における沈積、或は二次イオン室におけるスパッタ沈積、或は一次イオン装置内における炭素の直接励起によって得ることは周知である。

これらの材料は、これらの材料が極めて硬いことがダイヤモンドの特性に類似した特性を呈するであろうと期待されることから、広範且つ重要な実益に対する潜在性を有している。例えば、硬い炭素薄膜組成をシリコン接着層と組合わせて磁気記録媒体を保護する硬い被膜を得ることが知られている。

#### (発明の概要)

本発明は、物質の組成、及び例えば下地の薄膜の形状に生成された組成の硬さ、原子密度、質

量密度、潤滑性、耐摩耗性、導電率、付着力、応力、透過性或は結晶度のような特性を選択する方法に関する。

本発明の一面は、組成の硬さ、潤滑性、耐摩耗性、原子密度、質量密度、透過性、導電率、応力、付着力或は結晶度の何れかの特性を制御する方法である。本方法は下地を室内に配置することを含む。必須元素である炭素及び水素、及び弗素、シリコン、硼素、酸素、アルゴン或はヘリウムから選択される任意選択元素を含む生成ガスを制御可能なように室内に導入する。ガスは、下地のエネルギーが約  $30 \sim 200 \text{ eV}$  の範囲となるように制御可能のように付勢される。その結果、純ダイヤモンドと少なくとも  $0.18 \text{ g 原子/cm}^3$  との間の原子密度を有する組成が下地上に生成される。この組成は以下の基本式を有する。

$\text{C}_{1-x} \text{Si}_x \text{A}_w (\text{H}_{1-x} \text{F}_x)$ 、

但し、 $0 \leq z + w \leq 0.15$ 、 $0 \leq w \leq 0.05$ 、

$0 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 < y < 1.5$  であり、A は硼素或は酸素である。

## 特開平3-131509 (5)

室はRFプラズマ室でよく、その場合には室内の合計ガス圧は5乃至100ミリトルの範囲であり、エネルギーは下地への衝突エネルギーであり、そして付勢はRFバイアス電圧を約100~1500Vの範囲内で制御することによって制御する。

室は真空室でよく、その場合には圧力は約1ミリトルであり、付勢はイオン源によって行う。イオン源は、エネルギーがターゲットへのガスの衝突エネルギーである一次イオン源であっても、或はターゲットからのスパッタリングによってガスの少なくとも一部分に発生させる第1イオンビームと、ガスが下地に衝突した後にガスを付勢する第2イオンビームとを有する二次イオンビームシステムであってもよい。

本発明の特色は、生成された組成に異なる領域を生じさせるように、組成を時間の関数として生成できることである。組成は薄膜として生成させることができ、特性は薄膜の深さの関数として変化する。

別の特色は、組成内の水素の量を制御すること

によって特性を変化させ得ることである。組成の水素含有量は、生成ガスのエネルギーを制御することによって制御可能である。水素含有量はエネルギーを増加させることによって減少させることができること。

更に別の特色は、ガスのエネルギーを制御して組成の硬さを制御できることである。エネルギーは、硬さが、先に生成された組成に対して最大となる値に調整することができる。室はRFプラズマ室であり、生成ガスは実質的にメタンからなることができ、この場合約500VのRFバイアス電圧で最大の硬さが得られる。

別の特色は、組成内の酸素の量を制御することによって、或はガス内のアルゴン(Ar)或はヘリウム(He)の量を制御することによって、硬さを制御できることである。

別の特色は、組成内の弗素の量を制御することによって、或は組成の結晶度を制御することによって、潤滑性を制御できることである。潤滑性は、生成ガス内のHe或はArの量によっても制御可能で

ある。

別の特色は、生成ガス内のシリコンの量を制御することによって、或は組成の結晶度を制御することによって、耐摩耗性を制御できることである。耐摩耗性は、ガスのエネルギーを制御することによっても制御可能である。

別の特色は、組成の水素含有率を制御することによって、或はガスのエネルギーを制御することによって、原子密度を制御できることである。

別の特色は、組成の水素含有量を制御することによって、或はガスのエネルギーを制御することによって、質量密度を制御できることである。

別の特色は、組成内の硼素の量を制御することによって、或は組成の結晶度を制御することによって、導電率を制御できることである。導電率は、ガスのエネルギーを制御することによっても制御可能である。

別の特色は、組成内のシリコン、硼素、水素或は弗素の量を制御することによって、或はガスのエネルギーを制御することによって、応力を制御で

きることである。

別の特色は、組成内のシリコン或は水素の量を制御することによって付着力を制御できることである。

別の特色は、ガスのエネルギーを制御することによって、或は組成内の硼素、シリコン、或は水素の量を制御することによって、結晶度を制御できることである。結晶度は、生成ガス内のHe或はArの量を制御することによっても制御可能である。

別の特色は、下地を磁気記録媒体とし、組成を潤滑性保護被膜となし得ることである。

別の特色は、下地を書き込み/読み出し変換器とし、組成をこの変換器の空気ベアリング表面に付着させ得ることである。

別の特色は、特性が光学的特性をも含み、下地を記録媒体とし、組成を少なくとも部分的に透過性の潤滑性保護被膜となし得ることである。

別の特色は、記録媒体が組成と下地との間に部分的に吸光性薄膜を含み得ることである。吸光薄膜はクロムであってよい。

## 特開平3-131509 (6)

組成を下地との間に非晶質シリコンの層を沈積させることも可能であり、またこの層は破壊的干渉パッケージを形成するよう充分な厚さとすることができる。組成は有機吸光材料を含み得る。有機材料は、フォトレジスト、ポリイミド或は水素添加炭素から選択可能である。吸光材料の深さは記録媒体を書き式化するように配列することができる。

別の特色は、組成を生成させる下地を、光磁気スライドとなし得ることである。

別の特色は、組成を透過性が低い腐食保護薄膜となし得ることである。

別の特色は、組成を回転滑り表面のための低摩擦、低摩耗被膜となし得ることである。

別の特色は、組成が高度に滑らかな表面を呈し得ることである。

別の特色は、下地を金属、合金、半導体、プラスチック或はセラミックとなし得ることである。

別の面においては：下地を室内に配置し；必須元素である炭素及び水素、及び弗素、シリコン、

子が純ダイヤモンドと少なくとも  $0.18 \text{ g 原子/cm}^2$  との間の原子密度を有し、且つ  $0 \leq z + w \leq 0.15$ 、 $0 \leq w \leq 0.05$ 、 $0 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 < y < 1.5$ 、及び A を硼素或は酸素として、

$C_{1-z-w} Si_x A_w [H_{1-x} F_x]$ 、  
なる式を有する複数の分子を下地上に生成させ；このようにして生成された分子の平均が  $0.05 < y < 0.18$  において上式を満足する物質の組成を製造する方法が提供される。

室は、一次イオンビーム室でよく、組成はその室内のプラズマガスの変動によって発生させる。

別の面においては、本発明は、純ダイヤモンドと少なくとも  $0.18 \text{ g 原子/cm}^2$  との間の原子密度を有し且つ  $0 \leq z + w \leq 0.15$ 、 $0 \leq w \leq 0.05$ 、 $0 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 < y < 1.5$ 、及び A を硼素或は酸素として、

$C_{1-z-w} Si_x A_w [H_{1-x} F_x]$ 、  
なる式を有する物質の組成を提供する。

この組成は短距離原子順序のグラファイト状領

硼素、酸素、アルゴン或はヘリウムから選択される任意選択元素を含むガスを制御可能なように室内に導入して下地上のエネルギーが約  $30 \sim 200 \text{ eV}$  の範囲となるように制御可能なように付勢し；付勢されたガスから、純ダイヤモンドと少なくとも  $0.18 \text{ g 原子/cm}^2$  との間の原子密度を有し、且つ  $0 \leq z + w \leq 0.15$ 、 $0 \leq w \leq 0.05$ 、 $0 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 < y < 1.5$  及び A を硼素或は酸素として、

$C_{1-z-w} Si_x A_w [H_{1-x} F_x]$ 、  
なる式を有する組成を下地上に生成させるプロセスによって物質の組成を生成することができる。

更に別の面においては：下地を室内に配置し；必須元素である炭素及び水素、及び弗素、シリコン、硼素、酸素、アルゴン或はヘリウムから選択される任意選択元素を含むガスを制御可能なように室内に導入してこのガスが下地上で約  $30 \sim 200 \text{ eV}$  の範囲の衝突エネルギーを有するように付勢し；付勢されたガスから、少なくとも若干の分

域をも含むことができる。またこの組成は下地の薄膜に形成させることもでき、薄膜の特性は薄膜内の位置の関数として変化する。この薄膜は級別された薄膜であり、薄膜の特性は薄膜の深さの関数として変化する。

別の面において、組成は  $0 < z + w < 0.15$ 、 $0 < w < 0.05$ 、 $0 < x < 0.10$ 、及び  $0 < y < 1.5$  によって定義することができる。

別の面において、組成は  $0 < y < 0.18$ 、或は  $0.05 < y < 0.18$  によって定義することができ、或は平均して  $0.05 < y < 0.18$  であることができる。

本発明の更に別の面は、空気ペアリングとして動作させる動作表面を有し、この表面に付着させた被膜を含む変換器であり、この被膜は純ダイヤモンドと少なくとも  $0.18 \text{ g 原子/cm}^2$  との間の原子密度及び  $0 \leq z + w \leq 0.15$ 、 $0 \leq w \leq 0.05$ 、 $0 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 < y < 1.5$ 、及び A を硼素或は酸素として

$C_{1-z-w} Si_x A_w [H_{1-x} F_x]$ 、

## 特開平3-131509 (7)

なる式を有する。この被膜は、その表面に塗布されるフルオロカーボン潤滑材のような液体潤滑材を含むことができる。

他の長所及び特色は以下の好ましい実施例の説明から明白になるであろう。

## 〔実施例〕

## 生成及び特性制御

我々は、望ましい特性を有する若干の非晶質、炭素質の物質の組成を生産できることを発見した。若干の実施例においては、これは選択された添加材を組入れることによって、及び選択された条件の下で生成を遂行することによって達成される。

即ち、これらの組成は、ほぼ純ダイヤモンドと少なくとも  $0.18 \text{ g 原子/cm}^3$  の原子密度と、

$$0 \leq z + w \leq 0.15, 0 \leq w \leq 0.05,$$

$$0 \leq x \leq 0.10, 0 < y < 1.5 \text{ 及び } A \text{ を硼素或は酸素として}$$

$$C_{1-z-w} Si_w A_x (H_{1-x} F_x), \quad (1)$$

なる式とを有する。

一般に、元素 C、Si、O 及び B は、これらが 1

る。

第1図は、炭素質組成を特徴付けるグラム原子数密度を、グラム原子密度/ $\text{cm}^3$  対水素の原子含有率 ( $F_w$ ) でプロットした図である。A、B、及びCに分類された領域は上述の特定式 (1) における限界を表わし、最も簡単な場合には組成は炭素及び水素のみを含む(即ち、添字 x 及び z が 0)。

また第1図は水素の原子含有率  $F_w$  と組成パラメタ y との関係を図の下方の水平の線で示す。

$F_w$  と y との代数的関係は  $F_w = y / (1 + y)$  である。

A と名付けられた領域は、純ダイヤモンド(第1に D1 で示す)と約  $0.18 \text{ g 原子/cm}^3$  の中水素含有率  $F_w$  が約 0.16 から約 0.6 までの原子数密度の組成を表わす。領域 B は 0 よりも僅かに大きい値から 0.05 までの水素含有率を有する  $0.18 \text{ g 原子/cm}^3$  より大きい原子数密度の組成を表わす。以後、領域 A 内の組成を濃い炭化水素組成 (DHC) と呼び、また領域 B 内の組成をダイヤモンド状炭素組成 (DLC) と呼ぶ。

より大きい原子価を有していることからネットワーク形成元素、即ち、これらが基本構造ネットワーク内にブリッジ及びクロスリンクを形成できるものと考えられる。水素及び弗素は 1 つの結合しか持っていないから、ネットワーク終端元素としてのみ働き得る。以下に説明する化合物の一般式は

$$NTy \quad (2)$$

と表わすことができる。但し、N は原子価が 2 或はそれ以上のネットワーク原子(即ち、N = C、Si、B 或は O) であり、T は原子価が 1 の終端原子(即ち H 或は F) である。この一般解析は  $0.18 < y < 0.15$  において適用できるものと考えられる。

基本構成要素の相対量を変化させることによって、及び組成の生成のパラメタを変化させることによって、所望の特性を呈するように組成の特性を変化させることができる。これらの特性には、潤滑性、耐摩耗性、硬さ、原子密度、質量密度、導電率、応力、付着力、透過性及び結晶度が含まれる。

水素含有率が領域 B よりは大きいが領域 A よりは小さい、即ち  $F_w$  が約 0.05 乃至 0.16 で、原子数密度が  $0.18$  より大きい領域は領域 C と名付けられ、以後硬い非晶質炭素 (HAC) と呼ぶ。この範囲内に入る平均組成を提供できることが本発明の 1 つの特質であり、所望の特性を有する平均 HAC 組成を提供できることが別の特色である。

第1図に示すように、DHC、DLC 及び HAC 組成は、例えば非晶質炭素 (AM) のような普通の有機化合物或はアントラゼン (AR) のような濃縮したリング芳香族よりも大巾に高密度である。これら後者の化合物は、同じ基本範囲に入っているが、本発明の実施によって生成される組成よりは遙かに低密度である。

組成が前記の式 (1) によって定義されるように種々の添加物を含む場合には、DLC、DHC 及び HAC が組成パラメタ y によって定義できることを理解されたい。大よそ、DLC は  $0 < y < 0.05$ 、HAC は  $0.05 < y < 0.18$ 、及び DHC は  $0.18 < y < 1.5$  の範囲内である。

## 特開平3-131509 (8)

第2図は本発明により生成された薄膜2の概要図である。薄膜組成は短距離原子順序の領域5、6を有する非晶質母材4を含むことが好ましい。例えば、非晶質母材4は局部順序付けされた領域5或はグラファイト状領域6を含むことができる。グラファイト状材料は一般的に短距離原子順序及びS。<sup>+</sup>炭素サイトを有する。

生成された薄膜内の領域の数及び型は、所望の特性を得るために本発明によって変化させることができ。若干の組成においては、結晶度は、一般に透過電子顕微鏡(TEM)では観察されないように制御することができる。

DLC、DHC或はHAC組成は、高周波(RF)自己バイアス室、或は一次或は二次イオンビーム沈積システムを使用して生成させることができ。これらの何れの方法においても、下地に衝突する時の生成ガスのエネルギーは、約30~200Vの間に制御することができる。本明細書において使用する生成ガスとは広意義に定義されており、RFプラズマ室内へ導入されるガス

であっても、或は一次或は二次イオンビーム技術によって組成を生産する場合にイオンビーム内で加速されるガス或はイオンビーム室内へ導入されるガスの何れであってもよい。生成ガスはそれが付勢される時点に空間に存在してもよいし、或は下地上にあってもよい。二次イオンビーム法においては、生成ガスはターゲットからスパッタされる核種を含むことができる。

生成ガス内の核種、即ち分子、原子及びイオンの衝突エネルギーを変化させるために、ガス圧力及びバイアス電圧を変えることができる。例えばRF自己バイアス法においては、典型的な約50ミリトルのプラズマ圧力におけるバイアス電圧を100~1500Vの間で変化させることができる。イオンビーム法の場合には、このエネルギーは実質的にビーム内の加速された核種のエネルギーであろう。

生成ガスが下地に衝突する時のエネルギーは、生成される組成内の水素の量及び組成の物理的組織の両方に影響を及ぼすことによって、生成される

組成の特性に影響するものと考えられる。衝突エネルギーが増加すると、衝突効果がスパッタをもたらし、生成中の組成から低質量の水素を放逐する。極めて高い衝突エネルギーにおいては、生成中の組成の構造が変化して短距離原子順序の領域を発生させる。これらの領域にはグラファイト状結晶度の領域6が含まれ得る。ある極めて高いエネルギー以上においては組成は極めて軟くなり、一般的に保護被膜としては有用ではない。薄膜内の水素含有量を(エネルギーを増加させることによって)低下させると、例えば薄膜の硬さが増加する。この傾向は、水素減少が支配的効果を呈するようなエネルギーにのみ適用される。多数のグラファイト状領域が発生するようなエネルギーにおいては、薄膜はより軟くなる。

シリコン、硼素、弗素或は酸素のような非炭素添加物を、所望の特性を有する組成を生成させるために生成中の組成内へ導入することができる。He或はArのようなある添加物を添加して、生成中の組成の特性に影響を与えることができる。これ

らの不活性ガスが実質的に生成される組成内に混入するとは考えられない。非炭素核種は生成ガス内に混入することができる。

以上のように、組成自体内の基本的構成要素及び組成を生成する条件を変化させて、本発明により生成される組成が所望の特性を呈するようにすることができる。例を表1に示す。

## 特開平3-131509 (9)

表 1

## RF及びイオン ビーム プロセスにおける薄膜特性の向上

向上させる特性	薄膜組成パラメタ	プロセス パラメタ
硬さ	酸素制御 水素減少 グラファイト状結晶度	生成ガス内の酸素、He或はArの制御 生成ガスの衝突エネルギーの調整 (典型的な圧力、500V RFバイアスで最大硬さ)
潤滑性	第3制御 グラファイト状結晶度領域 の増加	生成ガス内の弗素含有成分の制御 RFプラズマ内のHe或はArの制御
耐摩耗性	シリコン制御	生成ガス内のシリコン含有化合物の制御 RFバイアス電圧を中庸値(例えば500V) まで增加イオンビーム電圧を中庸値 (例えば100V)まで増加
原子密度	水素增加	衝突エネルギーを減少
質量密度	中庸水素含有率	中庸バイアス電圧(約500V)を使用
導電率	硼素增加 グラファイト状結晶度 の増加	生成ガス内の硼素含有成分增加 RFバイアス電圧を1000V以上に増加
応力(減少)	硼素或はシリコン制御 水素減少 弗素減少	生成ガス内の硼素或はシリコン含有化合物の制御 RFバイアス電圧を1000Vまで増加、或は 100V以下の中间イオンビーム電圧 生成ガス内の弗素含有化合物の制御
付着力	シリコン制御 水素減少	生成ガス内のシリコン含有ガスの制御 RFバイアス電圧の制御
結晶度	硼素制御 水素減少	生成ガス内のHe、Ar或は硼素の制御 衝突エネルギーを増加

V)まで増加させる、或はイオンビーム生成の場合にはイオンビーム電圧を中庸値(約100V)に増加させることを含む。

原子密度は、組成内の水素の量を増加させるか、或は下地に衝突する生成ガス粒子の衝突エネルギーを低下させることによって高めることができる。質量密度は、組成内に中庸量の水素を混入させ、中庸のRFバイアス電圧(好ましい実施例においては約500V)を使用することによって増加する。

組成の導電率は、硼素の量の制御(一般的には増加)、或は結晶度のグラファイト状領域を増加させることによって向上させることができる。導電率を向上させ得るプロセスパラメタは、生成ガス内の硼素含有化合物の制御(一般的には増加)、或はRFバイアス電圧を1000V以上に増加させることである。

組成の薄膜の応力は、硼素或はシリコンの制御(一般的には増加)によって、或は組成内の水素或は弗素の量の減少によって低下させることができ

表から解るように、組成の硬さは酸素の制御(一般的には増加)、水素含有量の減少、或はグラファイト状結晶度の減少によって制御できる。硬さを向上させるプロセスパラメタは生成ガス内の酸素、ヘリウム或はアルゴンの量の制御(一般的には増加)、或は下地への生成ガスの衝突エネルギーの調整を含む。

組成の潤滑性は、薄膜内の弗素の量の制御(一般的には増加)、或はグラファイト状結晶度領域の増加によって向上させ得る。潤滑性を向上させるプロセスパラメタは、生成ガス内の弗素含有化合物の制御(一般的には増加)、及びRFプラズマ内の生成ガスにヘリウム或はアルゴンの含有の両方或は何れか一方を含む。

耐摩耗性は、組成内のシリコンの量を制御(一般的には増加)によって向上させることができる。耐摩耗性を向上させるためのプロセスパラメタは、生成ガス内のシリコン含有化合物の量の制御(一般的には増加)、或はRFプラズマシステムの場合にはRFバイアス電圧を中庸値(例えば500

きる。応力を低下させるプロセスパラメタは、生成ガス内の硼素或はシリコン含有化合物の制御(一般的には増加)、或はRFバイアス電圧を約1000Vまで増加させることである。イオンビーム生成プロセスにおいて、イオンビーム電圧を例えば約200或は300Vの中間電圧まで増加させることができる。生成ガス内の弗素含有化合物の量も制御(一般的には減少)することができる。

本発明の実施によって生成される薄膜の付着力は、シリコンの制御(一般的には増加)、或は組成内の水素の減少によって向上させ得る。付着力を向上させるプロセスパラメタは、生成ガス内のシリコン含有核種の制御(一般的には増加)、或はRFバイアス電圧の制御を含む。

結晶度(例えばグラファイト状)は、硼素の制御(一般的には増加)、或は水素の減少によって向上させ得る。結晶度を向上させるプロセスパラメタは、生成ガス内のヘリウム、アルゴン或は硼素含有核種の制御(一般的には増加)、或は衝突

## 特開平3-131509 (10)

エネルギーの増加を含む。

例えば濡れ性、光透明度、熱伝導率及び透過性のような他の特性も、表1には示していないが、制御可能である。例えば、濡れ性は、組成内の弗素の減少及び酸素の添加の両方或は何れか一方によって増加させることができる。光透明度は水素の添加によって増加し、また熱伝導率は硬さの増加と共に増加する。

結晶度に向って薄膜の非晶質本質を制御すると、一般的に結晶質組成内の粒界のような欠陥を通る浸透は濃い非晶質薄膜のバルクを通るよりも速いから、薄膜の透過性が増加する。

生成パラメタ及び組成への基本的添加物、或は生成ガスの制御が、ある範囲内の制御を含むことを理解されたい。また、この制御は所与の特性の向上がある条件の下で最大になるような制御をも含むことができる。例えば、生成ガス内の添加物内の最適量或は生成ガスのエネルギー量が若干の特性を最大に向上せしめる。

表1から明白なように、組成の物理的及び化学

的組織を変化させて所望の特性を得ることができ

る。

第3図に示すように、本発明によれば、薄膜領域の、即ち図示のように薄膜の厚さの関数として組成及び特性が変化する薄膜を生産することができる。本発明によれば、図には3層のみを示してあるが、どのような層数でも、或はどのような組織の順序でも作成することができる。これらの層間の境界は急峻にも、或は傾斜させることもできる。

第3図の単一薄膜7は3層構造を有し、例えばRFプラズマ放電によって下地14上に沈積されている。第1層8は薄く軟い低応力組成であって、薄膜7と下地14との間の界面9における応力の低下を可能ならしめ、従って付着力を増強して層間剥離を抑える。この結合層は好ましいものではあるが必須のものではなく、典型的な圧力で100V以下のRF放電の自己バイアス電圧を用いて（表1、より軟い薄膜、低応力、良好な付着力）沈積させることによって生成させることができ

く、シリコンを含むことができる（低応力、良好な付着力）。

次で、沈積は続行するが、例えば中間（例えば500V）バイアスで、且つプラズマに酸素或はシリコンを添加することによって（表1）硬い耐摩耗性材料の中間層10を形成させる。外側の露出層12は、例えば中間（500V）バイアス電圧でプラズマに弗素含有ガスを添加して低摩擦表面を得るように（表1）沈積させることによって、向上した潤滑性を提供する。

生産された薄膜は、種々の領域に、或は第3図の例では種々の深さにおいて所望の特性を有するように巧みに処理されている。第3図においては、下層は下地に結合するために高付着力であり、一方上層は他の表面と滑り接触を容易ならしめるために高度に潤滑的である。中間層は、摩耗に耐える硬さを提供し、薄膜が寸法的な安定性を維持するのを援助する。

このように巧みに処理された薄膜を生産するためには、特性を制御する上述の如何なる制御法を

使用してもよい。例えば単に衝突エネルギーを制御することによって、軟い低応力のより結晶質層（高エネルギー）を生成させ、次で硬い耐久層（中庸エネルギー）を生成させることができる。

#### RF自己バイアス

第4図は、DLC、DHC及びHACを生産するためのRF自己バイアスされたプラズマ室15を示す。上側電極16はサブストレート18を保持し、（コンデンサ20）を通してRF電力発生器22に結合されている。図示のように、RF電力計23及び整合ユニット21を使用することができ、またコンデンサ20からの入力は直流バイアス計28で計測されている直流バイアス入力26によってバイアスされている。

RF放電領域30は、所望組成の構成要素を正確な割合で含む生成ガスで満たされた室内に維持される。例えばメタンCH<sub>4</sub>を使用することができる。薄膜に他の核種を添加するためには、所望の元素を含むガスをプラズマ内へ導入する。アルゴンを添加することも放電を維持することを援助

## 特開平3-131509 (11)

する。典型的にはアルゴンは  $Ar / CH_4 = 0.10$  の範囲内で添加する。例えばシリコンは、典型的には  $CH_4 / SiH_4 = 100$  となるように添加し、酸素は  $CH_4 / CO_2 = 50, 10$  或は 1 で添加する。

プラズマ内に形成されるイオンと電子の易動度の差が大きいために、初期の傾向として電流の大部分は、正イオンではなく電子によって輸送されるものと考えられる。しかし、電極は、システムを通じて流れる平均電流を 0 に等しく維持するのに丁度充分な負バイアスを発生する。電極の平均負バイアスは RF サイクルの一部の間電子を反発するように働く。これが電子によって運ばれる電流の一部を減少させるので、正イオンによって運ばれる電流に等しくなる。給電された小さい電極 16 と接地された大きい電極 17 とを有する非対称システムの場合には、給電された電極上の平均負自己バイアスは尖頭（直間 RF 電圧のほぼ半分）である。この負バイアスは正イオンを電極に向けて吸引する。

は、イオンは空間電荷領域において衝突数が増加し、低加速電圧に遭遇する。その結果衝突エネルギーが低下する。もし表面を打つ粒子イオン或はエネルギー的中性粒子が固相を形成できる元素を含んでいれば、スパッタリングではなく純沈積が発生し得る。即ち、粒子は 1000 V 程度の高レベルまでは付勢されるが、爾後の衝突が粒子の実際の衝突エネルギーを低下させる。

源ガスは主として炭素及び水素からなる例えば  $CH_4$  でよく、従って表面を打つイオンは主として  $C_{1-2}$  の形状の分子炭化水素イオンである。これらのイオンは、これらも表面を打つ中性炭化水素核種と共に DLC、DHC 或は HAC 組成或は薄膜を生成する。例えば 67 % の炭素と 33 % の水素からなり原子数密度が 0.2 g 原子/cm<sup>3</sup> を有する薄膜は本発明による典型的な DHC 組成である。典型的な DLC 組成は 95 % の炭素と 5 % の水素を含み、0.2 g 原子/cm<sup>3</sup> よりも大きい原子数密度を有する。典型的 HAC は 10 % の水素の平均組成及び 0.2 g 原子/cm<sup>3</sup> より大きい原子数密度

放電領域 30 からの正イオン 31 は空間電荷領域 32 を横切って加速され、下地 18 に衝突する。装置はマノメータ 33、ガスの流入量を制御するための流量計 34、熱電対ゲージ 35、圧力測定のためのイオン ゲージ 36、及び室内のガス組成を監視するための質量分析計 38 を含む。冷却水 39 及び循環ユニット 41 は、組成の特性に更に影響を与える得る沈積中の下地 16 の温度の制御を可能ならしめる。本装置の好ましい実施例は、室の排気のためにターボ分子ポンプ 40 を使用している。

RF システムは、下地に衝突するガス粒子のエネルギーを変化させるように作動させることができ。一方、もし放電領域 30 が例えばヘリウムのような不活性ガスを低圧力（例えば 1 ミリトル以下）で含み、高い RF 電位（例えば 1500 V）が印加されれば、加速されたイオンの高い衝突エネルギーが得られ電極の純スパッタリングが発生する。また、高圧力（例えば 50 ミリトル）及び低 RF 電圧（例えば 100 V 以下）の条件下で

を有することができる。

HAC 薄膜を生産するためには、プラズマガス組成を DLC と DHC 状態の間で交互に切替える。生成ガスの時間平均は、平均して DLC と DHC との間の水素含有率を有ししかも約 0.18 よりも大きい密度を維持している組成をもたらす。この領域の組成は、1988年5/6月の ジャーナル・オブ・パキーム・サイエンス・アンド・テクノロジ、A6 (3) の 1778~1782 ページにアンガス及びジャンセンが検討しているように、理論的に禁制であるものと考えられていた。

RF 自己バイアス法は若干の極めて重要な長所を有する。RF 電界のために、そのサイクルの一部の間下地は負に移行し、従って電荷は蓄積されない。従って非導電性フィルムが成長できる。また粒子衝突が薄膜の均一性を助長するようになる。

この方法は他の若干の実用的長所を有する。平均衝突エネルギー及びプラズマ組成の基調沈積パラメータが容易に制御される。また下地の平均負バイアスが、プラズマと接触した時に負電荷を得る塵

## 特開平3-131509 (12)

粒子を反発させるため、ピンホールの形成は最低化される。また沈積は、例えば冷却水及び循環システムを使用して冷却することによって、比較的低い下地温度で遂行することができる。下地の温度は、典型的には約150～200℃より低いものと考えられる。冷たい下地への沈積は、高温によって破壊するかも知れない磁気記録媒体のような鋭敏な表面に被膜を施す時には重要であろう。

炭素及び水素以外の構成要素を含む組成を生成させるためには、所望の元素構成要素を含むガスを所望のレベルで室内へ導入する。弗素を含有せしめるには源ガスはメタンCH<sub>4</sub>及びトリフルオロメタンCH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>からなっていてよい。これによって元素C、H及びFを含有する固体薄膜を下地上に生成させることができる。Siを混入させるためにはシランを使用することができる。酸素に関しては、二酸化炭素或は酸素ガスを添加する。硼素の場合にはジボランを付加する。一般に、より硬くより潤滑的な薄膜は、ガス組成にヘリウム或はアルゴンを付加することによって製造できる。

性を与える。

さて表Ⅱに基いて、RF法において動作パラメタ及び組成の変化によって生産できる薄膜の特性の変化を説明する。表Ⅱには9例(a～i)を示す。特性の質的評価は、特記してある以外は例(c)の状態に対するものである。

この後者の例では、これらの元素が薄膜の重要な成分ではないが、薄膜が成長する際にイオン衝突によって薄膜の特性及び組織にかなりの影響を与えるものと考えられる。炭素及び水素だけを含有する薄膜を成長させる場合には純CH<sub>4</sub>を使用することができる。

以上のように、ガス組成は主としてCH<sub>4</sub>でよく、例えば2%CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、1%SiF<sub>4</sub>、1%BeH<sub>4</sub>、10%H<sub>2</sub>、10%CO<sub>2</sub>、50%He或は50%Arのような他の所望ガスの1つ或はそれ以上を付加する。これらのガスのパーセンテージは、沈積させる薄膜の組成及び特性が放電に使用される源ガスの組成を制御することによって制御できることを示した表Ⅰに関して説明したような有用な特性を有する薄膜を得るための例である。

第3図に示すような異なる組成の多層薄膜は、例えば一操業中に源ガス組成を変えることによって成長させることができる。多層薄膜を成長させることの能力は、所望の特性を得る上で大きい融通

表Ⅱ

RF自己バイアス法により異なる条件において生産される薄膜の特性

RFバイアス電圧	ガス組成	ガス圧力(ミリトル)	組成特性
a) 100V以下	CH <sub>4</sub>	50	軟か目の潤滑性、低目の応力、高目の熱導率、低屈折率、低い光吸収、低い導電性
b) 1500V以上	CH <sub>4</sub>	50	軟か目の潤滑性、高目の導電性、高目の光吸収、高目の熱導率、高目の屈折率、低い降伏圧
c) 500V	CH <sub>4</sub>	50	硬い潤滑性、低摩耗、滑らか、非晶質、低透過率、高熱伝導率、強い、無欠陥
d) 500V	CH <sub>4</sub> /CF <sub>3</sub> =50	50	操業c或はeよりも高目の潤滑性、Co-Niディスク上においてdよりも高目の応力、滑らか、非晶質、低透過率、化学的に不活性、高目の熱伝導率
e) 500V	CH <sub>4</sub> /CF <sub>3</sub> =1	50	高目の潤滑性、Co-Niディスク上においてdよりも高目の応力、滑らかな非晶質、低透過率、化学的に不活性、高目の熱伝導率
f) 500V	CH <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub> =100	50	Cよりも高目の耐摩耗性、滑らか、非晶質、低透過率、化学的に不活性、高目の熱伝導率、より強い
g) 500V	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =10	50	硬目の潤滑性
h) 500V	CH <sub>4</sub> /ジボラン		高目の導電率、軟か目、高目の光吸収、化学的にやや不活性
i) 500V	CH <sub>4</sub> /He或はCH <sub>4</sub> /Ar	50	硬目の潤滑性、高目の潤滑性

## 特開平3-131509 (13)

前述のように、生成ガスのエネルギーは特性に影響を与える。例(a)～(c)は、同一ガス組成及び圧力条件下ではあるが異なるRFバイアス電圧で生産したものである。100V以下(例(a))及び1500V以上(例(b))の電圧では、バイアス電圧が500Vで硬目の薄膜が生産されている例(c)よりも軟い薄膜が生産されている(第7図も参照されたい)。即ち薄膜の硬さはバイアス電圧、即ち下地への生成ガスの衝突エネルギーを制御及び調整することによって制御することができる。また、1500Vにおける薄膜は、可視領域において光学的な吸収がより大きく、より導電性である。

例(d)及び(e)はガス組成にCHF<sub>3</sub>の添加によって組成に弗素を付加した結果、高い潤滑性を得ている。しかし、例(e)のように添加の比が高過ぎると、Co-Ni磁気記憶ディスク下地に付着させた時には応力の加わった薄膜になる。

例(f)のように、シリコンを使用することによってシリコンを添加すると、耐摩耗性の高い薄膜になる。例(g)においては、プラズマガスに酸素を付加

することによって硬さが増加している。例(h)においてはジボランの付加が導電率を増加させ、例(i)においてはプラズマガスにAr或はHeの付加によってより硬い薄膜を生産可能にしている。

結晶度の領域は、例えばRFプラズマガスの組成を制御することによって、或はエネルギーを制御することによって制御することができる。例えば1%のジボランB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>をプラズマガスに付加すると、グラファイト状結晶度の量が増加する。プラズマガスに50%のHeを付加すると同じ効果が得られる。粒子の励起エネルギーを増加させても孤立した結晶度領域が増加する。水素を付加すると、グラファイト状結晶度が減少する。

RFプラズマプロセスパラメータを変化させることによって、如何に組成及び特性が変化するかの例を第5図、第6図及び第7図に示す。第5図は、水素原子含有率を若干の異なるガス圧力毎にRF自己バイアス電圧に対してプロットした図である。この図からバイアス電圧を増加させると水素原子含有率が増加することは明白である。更に、

圧力は水素含有量に強く影響しないことも解る。

第6図は応力に及ぼすRF自己バイアス電圧の影響を示す。応力は、バイアス電圧が増加するにつれて負が減少(圧縮が減少)する。

第7図は質量密度(g/cm<sup>3</sup>)に及ぼす自己RFバイアス電圧の効果を示す。この例では、質量密度はほぼ0.5kVにおいて最大値に達している。第7図のデータは、如何にしてバイアス電圧の中間値において所望の特性を見出せるかを示している。高過ぎる値、即ち1.0kVより高いか、或は低過ぎる値、即ち0.5kVよりも遙かに低い場合には、薄膜は望む通りに濃くなく(及び硬くなく)作ることができる。

上述のように、バイアス電圧(衝突エネルギー)は水素含有量及び結晶度の両方に影響を与えるものと考えられる。ある高い衝突エネルギーの後に、薄膜内のグラファイト状結晶度の量が増加する。水素含有量は衝突エネルギーの増加と共に減少する。他の沈積状態の組合せを使用した時には他のRF電圧値において最大硬さが得られることは理解さ

れよう。

第8図及び第8a図は、約0.5kV(第8図)及び1.0kV(第8a図)で本発明による薄膜として生成した種々の組成のひっかき巾試験の結果を示す。公知のようにひっかき巾試験は組成の硬さの尺度である。材料が軟かくなるにつれてひっかき巾は広がる。データを比較すると、より硬い組成は1kVではなく0.5kVにおいて生成されていることが解る。操業4及び7はCH<sub>4</sub>/He=1/10のプラズマガス組成を用いて生成させたものである。1kVで生成した組成(操業7)は約8ミクロンのひっかき巾を発生し、0.5kVで生成した組成(操業4)のひっかき巾は6ミクロンより小さかった。

第8a図の操業6と7とを比較すると、プラズマガス内にヘリウムを含ませて生成した組成を理解できよう。操業6の場合には等しい比のメタン及びヘリウムを使用した。また操業7の場合にはメタンとヘリウムの比は1対10であった。低いヘリウム量によって成成されたより硬い薄膜は操業6であった。前述のように、生成ガスにヘリウ

## 特開平3-131509 (14)

ムを付加すると成膜中の組成に衝突をもたらす。この衝突は水素の量を減少させることによって組成の硬さに影響を与える。第8a図のデータが示すように、ヘリウムの過多は薄膜を軟化させる。

一次イオンビーム

第9図を参照する。一次イオンビーム法において、例えばメタン及びアルゴンを低エネルギー、大電流イオン銃50内へ導入することができる。イオン銃50から発射されたイオン52は被膜すべきターゲット54に導かれる。アルゴンは、粒子に約30~200eVの所望の範囲内のエネルギーを与えるのを助長する。

表Ⅲを参照して、一次イオンビーム法において動作パラメタ及び組成を変化させて生産できる薄膜を説明する。特質の質的評価は例(j)に対するものである。

を供給するためにフルオロカーボンを付加(例(k))することができる。またガス成分を真空室内へ付加し、次で薄膜の特性を変更する(例えば電荷交換によって)ために有利に変換することができる。

二次イオンビーム

第10図に示す二次イオンビーム法は、例えば1~3kVの電位及び0.5~2mA/cmの電流密度で動作する一次イオン銃80を含み、イオン銃80は炭素ターゲット78に向けてアルゴンイオン82を発射する。それによって炭素ターゲットの表面から中性炭素原子76が放射され、下地74上に衝突する。例えば25~1000V及び0.5mA/cmの電流密度で動作する第2のイオン銃70は、下地74の表面に落下して例えば DLCのようないい炭素組成を形成する沈積物84に必要なエネルギーを付与するアルゴンイオン72のビームを発射する。

二次イオン法における組成の特性は、ターゲット組成を変えることによって変えることができる。下地におけるイオンのエネルギーも第2のアルゴン

表Ⅲ

例	イオンエネルギー 源電位	イオンビーム 組成	動作圧 力(トル)	組成特性
j)	100V	Ar/CH <sub>4</sub> =3	10 <sup>-4</sup> 以下	高耐摩耗性、 高潤滑性
k)	100V	Ar/CH <sub>4</sub> =3 + 2%CH <sub>4</sub>	10 <sup>-4</sup>	高目の耐摩 耗性、高目 の潤滑性
l)	100V	Ar/CH <sub>4</sub> =3 + 1%シラン	10 <sup>-4</sup>	高目の耐摩 耗性、優れ た付着力
m)	25V	Ar/CH <sub>4</sub> =3	10 <sup>-4</sup>	軟か目の薄膜

イオンビーム組成は、上記RF放電法と類似した変化する特性を有する組成を生成するための構成要素を含むことができる。例えば、炭素及び水素の組成を得るためにメタンを使用することができ、一方シリコンを供給するためにシランを付加(例(l))することが可能であり、また弗素

ビームを制御することによって変化させることができる。組成の特性は種々の添加物の添加によって変化せ得る。この場合、組成の構成要素はイオンビーム、或はイオンビーム室のガス雰囲気、或はターゲットに付加することができる。

表Ⅳは二次イオンビーム法によって生産できる薄膜の特性の変化例を示す。特性の質的評価は例(n)に対するものである。

表Ⅳ

例	イオンエネルギー 第2ビーム	ガス組成	ガス圧力 (トル)	組成特性
n)	100V	100%Ar	10 <sup>-4</sup>	硬い薄膜
o)	25V	Ar, C H <sub>4</sub>	10 <sup>-4</sup>	軟か目の薄膜 貧弱な耐摩耗性
p)	750V~ 1000V	Ar, C F <sub>4</sub>	10 <sup>-4</sup>	同上
q)	300V	Ar, F	10 <sup>-4</sup>	硬い薄膜、 良好な耐摩耗性

## 特開平3-131509 (15)

表IVの例 (n) 及び (o) はそれぞれ 100 V 及び 300 V の二次イオン エネルギを使用して概して硬い薄膜を生成した。例 (o) 及び (p) は軟か目の薄膜をもたらした。

イオン ビーム、或はターゲット或はイオン ビーム室内のガス雰囲気は、種々の添加物の付加によって RF 放電法と類似した変化する特性の組成を生成させるために、他の構成要素を含むことができる。

また、適切に変更された普通の直流放電法を使用し、本明細書の教示に従うことによってダイヤモンド状炭素材料を生成し、それらの特性を制御することもできる。

使 用

第11図を参照する。例えば DLC、DHC 或は HAC 層即ち薄膜 90 として形成した組成を用いて、記録用ディスク 94 の表面上を浮動するようになっている読み出し／書き込みヘッド 92 の少なくとも空気ペアリング面を被膜するのに使用することができる。薄膜 90 は前述のように付着

膜が、高抵抗薄膜から電荷を消散させ得るであろう。

本発明の組成の薄膜は、光学的記録媒体のための潤滑用耐腐食性被膜としても使用可能である。これらの媒体においては、レーザ光エネルギーのビームは、好ましくは重大な減衰或は散乱を受けることなく薄膜を通過し、記録用下地で反射され、再び薄膜を通って走行し検出器によって検出されなければならない。

有利な光干渉及び伝導効果は、薄膜の光学特性及び伝導特性を適切に選択することによって得ることができる。例えば、第12図に示すように、薄いが部分的にしか光を吸収しないクロムの薄膜 102 を本発明の薄膜 100 と光学的記録用下地 104との間に配置することができる。この実施例では、電荷堆積は浮動読み出し／書き込みヘッドから運び去られ、一方レーザの光エネルギーは記録用下地 104 に到達し得る。

第13図においては、非晶質シリコン或はシリコン窒化物の層 108 が、HAC、HDC 或は

層 96 上に付着させることができる。薄膜 98 も第11図に示す磁気記録用下地を保護することも可能であり、保護領域 95 及び応力減少領域 93 からなっていてよい。然・磁気・光記憶媒体においては、活性磁気層にスペーサ層を付着させる。このスペーサ層は、薄膜を生成させる下地として役立つ。下地スペーサは透明な無機固体とすることができる。

選択された特性の組成は潤滑用及び腐食保護用被膜として使用でき、スライドがディスクと接触する時に良好に作動する。表面被膜は低摩擦で極めて薄い（好ましくは厚さ 500 Å）被膜でなければならない。

またディスク記録下地の表面を、浮動読み取り／書き込みヘッドの直下のディスクの運動によって誘起される電荷に起因する静電放電から保護することも重要である。被膜を少なくとも部分的に導電する被膜に変更し、それによって誘起した電荷を除去可能にすることができる。例えば 50 Å 厚のように 1 マイクロインチよりも遙かに薄い被

DLC 層 106 と記録用下地 110 との間に配置され、層 108 は層 106 と連携して破壊的干渉パッケージとして作用するのに充分な厚さである。この干渉パッケージは読み取り／書き込みプロセスに干渉する波長を濾波する。濾波される特定の波長は薄膜 106 の層厚の選択によって制御可能であり、また前述の方法（例えば表II）によって薄膜内の水蒸濃度を変えることによって、薄膜 106 の屈折率を例えば  $n = 1.7 \sim 2.9$  の間で変化させることによって同調させることもできる。

第14図及び第14a図においては、本発明により形成された潤滑及び保護層 112 はディスクを書き式化するように変更されている。この層は、光読み出し／書き込みプロセスに使用される光周波数の若干を吸収する材料で作られ、また光ディスク上にセクタ及び象限を区画するために使用される。同心円トラック 114 と、これらのトラックを分離するために交互に配列されている同心円トラック間領域 116 とを使用して光ディスクを書き式化すると、トラック間の干渉を低下させるの

## 特開平3-131509 (16)

に役立つ。水素添加炭素製の薄膜は、ディスクのカラー部分にビーム技術による普通の衝突を使用して、層を書き式化するようにパターン化することができる。

更に、有機フォトレジスト、ポリイミド、及び水素添加炭素を多層内に、或は個々に添加して、或はトラック間領域内の光吸収材料の深さを変化させて、書き式化されたデータ記憶制度のためのトラックのパケットを定義することができる。これらのパケットは普通のスピining或はディップ被膜技術によって付加することができる。第14a図は第14図の14a-14a矢視断面図であり、例えばパケット“Z”はトラック間帯が100Å厚であるトラックとして定義し、パケット“X”はトラック間帯が200Å厚であるトラックとして定義することができる。トラック間帯の深さは、製造に使用されるイオンビームのエネルギー及びイオン線量を制御することによって制御できる。

これらの技術によって形成させた被膜を有する記録媒体用ディスク及びスライダは、それ以上に

り、

第5図は、本発明によって形成された薄膜の水素原子含有率を、種々のRF室圧力毎にRFバイアス電圧の関数としてプロットした図であり、

第6図は、本発明によって形成された薄膜の応力を、種々のRF室圧力毎にRFバイアス電圧の関数としてプロットした図であり、

第7図は、本発明によって形成された薄膜の質量密度をRFバイアス電圧の関数としてプロットした図であり、

第8図は、RF自己バイアス室内において0.5kVで本発明によって生成させた種々の組成の関数としてのひっかき巾のプロットであり、

第8a図は、RF自己バイアス室内において1kVで本発明によって生成させた種々の組成の関数としてのひっかき巾のプロットであり、

第9図は、一次イオンビーム装置の説明図であり、

第10図は、二次イオンビーム装置の説明図であり、

摩擦効果を減少させるためにフルオロカーボン潤滑材のような液体潤滑材で被膜することもできる。前述の組成の濡れ性も、このような潤滑材の塗布を容易ならしめるように制御することができる。

当業者ならば、本発明の思想及び範囲から逸脱することなく上記実施例に多くの変更を実現できることは理解できよう。例えば、メタンに加えて、エタン、プロパン、アセチレン、ベンゼン等のようない他の源ガスを使用して、RF生産モードにおける炭素及び水素を供給することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、組成が炭素及び水素のみを含有する最も簡単な場合に本発明によって包含される組成の原子数密度を表わす図であり、

第2図は、本発明による非晶質母材の概要図であって短距離原子順序の局部領域を示し、

第3図は、薄膜の異なる領域において変化する組成及び特性を有する巧みに処理された薄膜であり、

第4図は、RFプラズマ沈積装置の概要図であ

第11図は、共に本発明による組成で被膜された記録媒体のセグメント及び記録用ヘッドの断面図であり、

第12図は、本発明によって、誘起した静電荷を除去するようにしたディスク記録媒体のセグメントの断面図であり、

第13図は、本発明により破壊的干渉パッケージとして生成されたディスク記録媒体のセグメントの断面図であり、

第14図は、本発明による書き式化された熱・磁・光ディスクの平面図であり、

第14a図は、第14図に示すディスクの14a-14a矢視断面図である。

2…薄膜、4…非晶質母材、5, 6…短距離原子順序領域、7…薄膜、8…軟い結合層、9…界面、10…硬い耐摩耗層、12…高潤滑性層、14, 18…下地、15…プラズマ室、16…上側電極、17…接地された電極、20…コンデンサ、21…整合ユニット、22…高周波電力発生器、23…高周波電力計、26…直流バイアス入

## 特開平3-131509 (17)

力、28…直流バイアス計、30…高周波放電領域、31…正イオン、32…空間電荷領域、33…マノメータ、34…流量計、35…熱電対ゲージ、36…イオンゲージ、38…質量分析計、39…冷却水、40…ターボ分子ポンプ、41…循環ユニット、50…イオン銃、52…イオン、54…ターゲット、70…第2イオン銃、72…アルゴンイオン、74…下地、76…中性炭素原子、78…炭素ターゲット、80…一次イオン銃、82…アルゴンイオン、84…沈積物、90…薄膜、92…読み出し／書き込みヘッド、93…応力減少層、94…記録用ディスク、95…保護層、96…付着層、98…薄膜、100…被膜、102…クロム薄膜、104…光学的記録用下地、106…HAC、HDC或はDLC層、108…シリコン(シリコン窒化物)の層、110…記録用下地、112…潤滑及び保護層、114…トラック、116…トラック間領域。

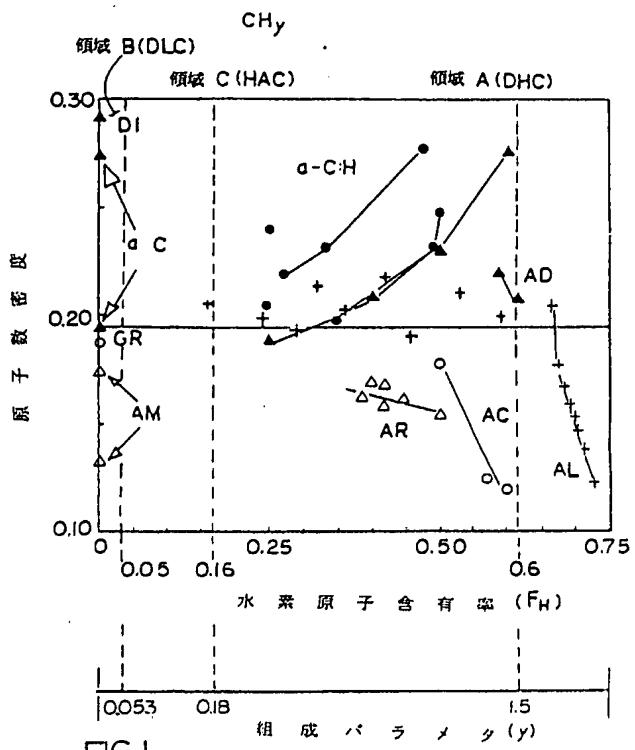


FIG.1

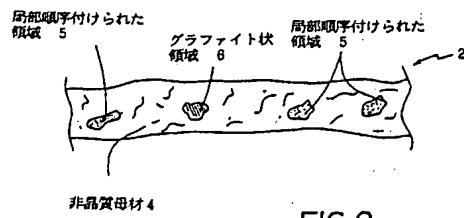


FIG.2

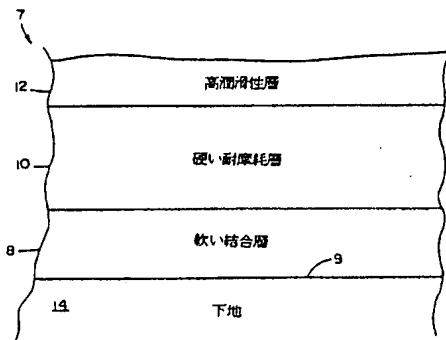


FIG.3

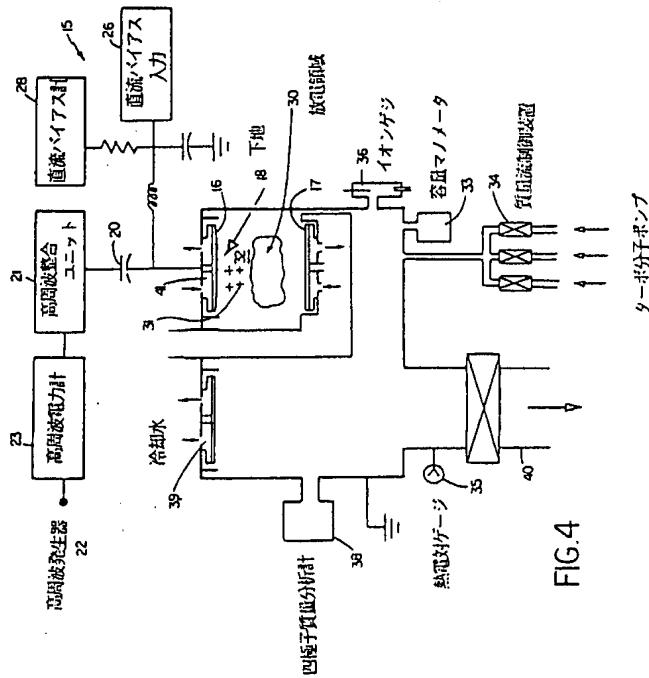


FIG.4

特開平3-131509 (18)

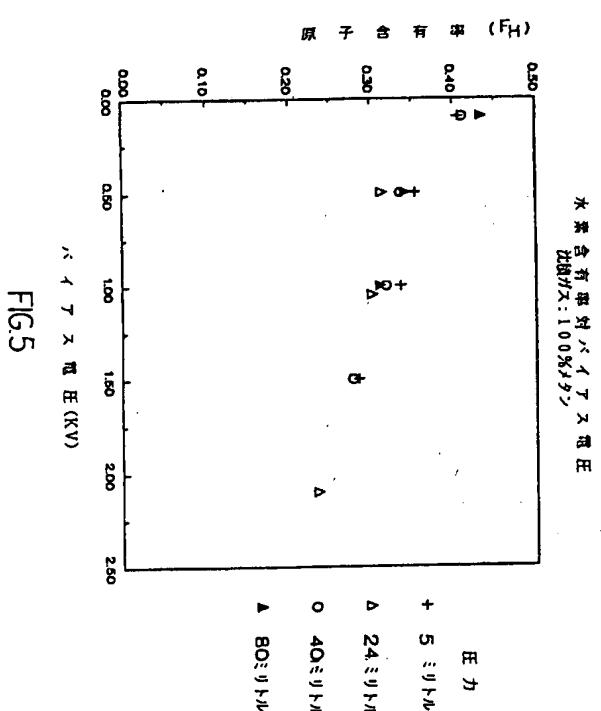


FIG.5

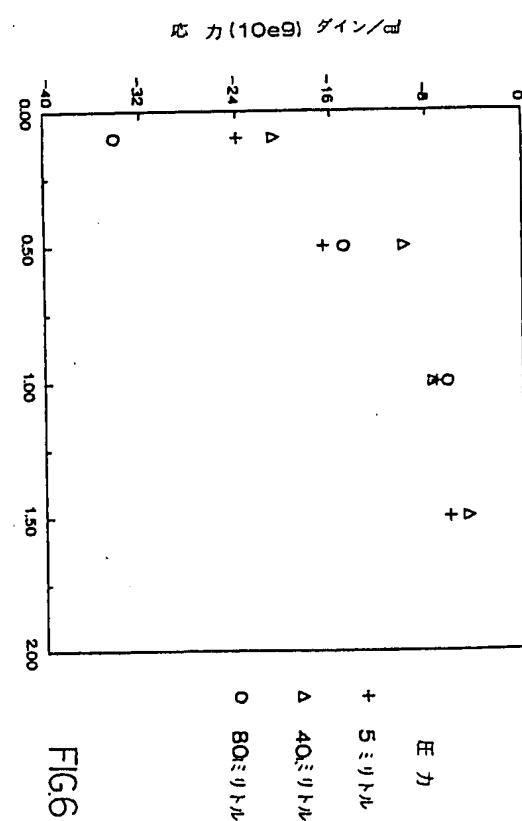


FIG.6

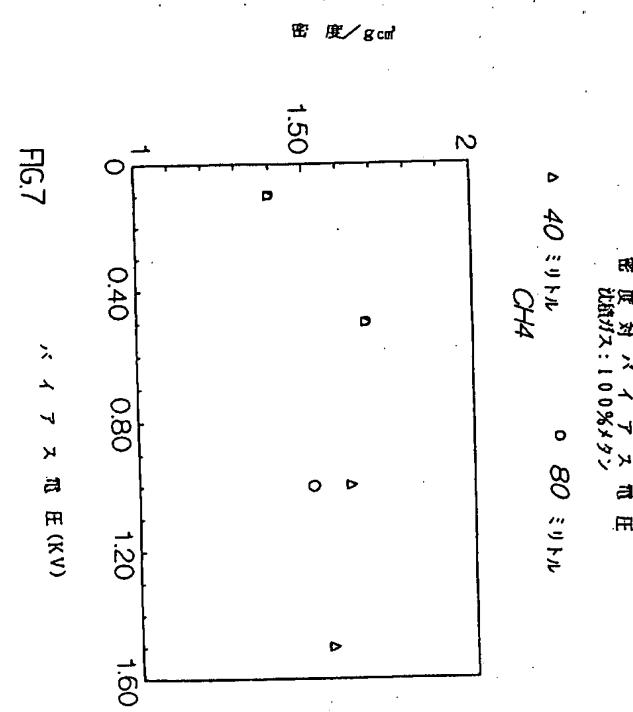


FIG.7

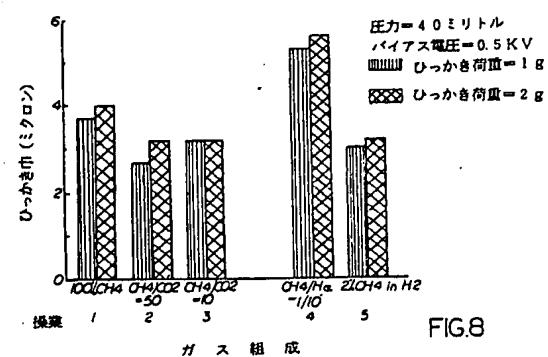


FIG.8

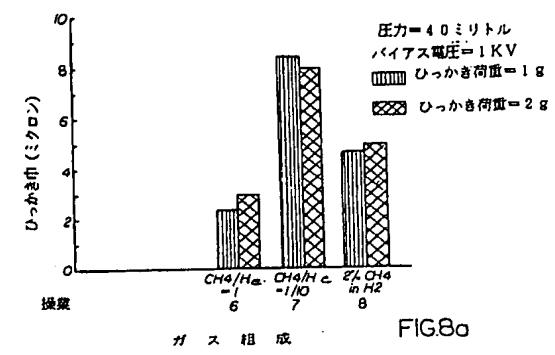


FIG.8a

特開平3-131509 (19)

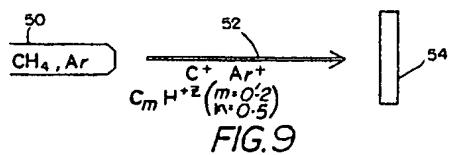


FIG. 9

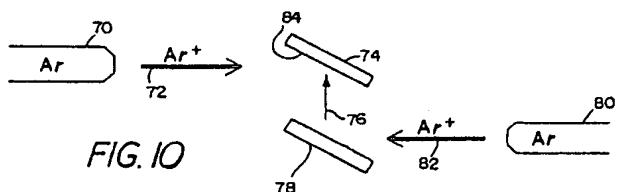


FIG. 10

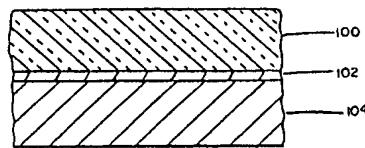


FIG. 12

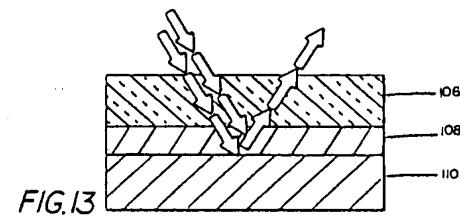


FIG. 13

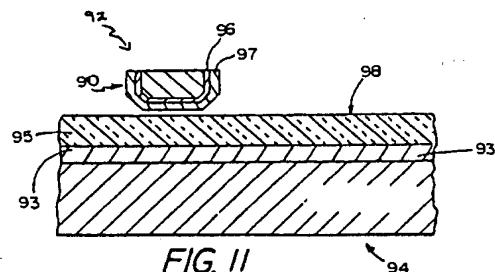


FIG. 11

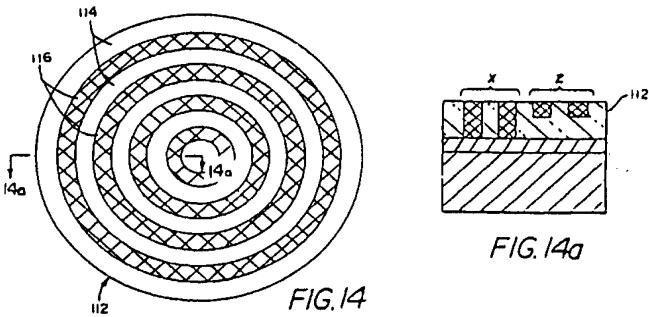


FIG. 14

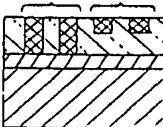


FIG. 14a

第1頁の続き

②発明者

ジョン シー アンガ

ス

アメリカ合衆国 オハイオ州 44106 クリーヴランド

ハイツ コルチエスター ロード 2716